

105 0214

Rec'd PCT/PTO 12 JUL 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juli 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/059981 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/61,
18/71, C08L 75/04Unterhaching (DE). SCHEIM, Uwe [DE/DE]; Romer-
strasse 4, 01640 Coswig (DE). PACHALY, Bernd
[DE/DE]; Öd-Utzenstrasse 1, 84561 Mehring (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14567

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Dezember 2002 (19.12.2002)(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737
München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, PL, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 01 703.4 17. Januar 2002 (17.01.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-
CHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstrasse 20,
81379 München (DE).Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHINDLER, Wol-
fram [DE/DE]; Bürgermeister-Prenn-Strasse 8, 82008Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CROSS-LINKABLE POLYMER BLENDS CONTAINING ALKOXYSILANE-TERMINATED POLYMERS

(54) Bezeichnung: ALOXYSILANTERMINIERTE POLYMERE ENTHALTENDE VERNETZBARE POLYMERABMISCHUN-
GEN(57) Abstract: The invention relates to cross-linkable polymer blends, containing alkoxy silane-terminated polymers (A) with termi-
nal groups of general formula (1) $A-CH_2-SiR^1_a(OR^2)_{3-a}$. Said polymers (A) can be obtained by reacting pre-polymers (A1), having
reactive HO, HN(R³), or HS terminal groups with isocyanatosilanes of general formula (2) $OCN-CH_2-SiR^1_a(OR^2)_{3-a}$. In said formu-
lae: A represents a divalent binding group selected from -O-CO-NH-, -N(R³)-CO-NH-, or -S-CO-NH-; R¹ represents an optionally
halogen-substituted alkyl, cycloalkyl, alkenyl or aryl group with 1-10 carbon atoms; R² represents an alkyl group with 1-6 carbon
atoms or an ω -oxyalkyl-alkyl group with a total of 2-10 carbon atoms; R³ represents hydrogen, an optionally halogen-substituted,
cyclic, linear or branched C₁ to C₁₈ alkyl or alkenyl group or a C₆ to C₁₈ aryl group; and a represents a whole number from 0 to 2,
with the proviso that the proportion of terminal groups of general formula (1), where a = 2, lies between 5 % and 100 %, in relation
to all the terminal groups of the polymers present in the blend.(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Polymerabmischungen, die alkoxy silanterminierte Polymere
(A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1) $A-CH_2-SiR^1_a(OR^2)_{3-a}$ enthalten, wobei die Polymere (A) erhältlich sind durch Um-
setzung von Präpolymeren (A1) die über reaktionsfähige HO-, HN(R³)- oder HS-Endgruppen verfügen, mit Isocyanatosilanen der all-
gemeinen Formel (2) $OCN-CH_2-SiR^1_a(OR^2)_{3-a}$ wobei A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus O-CO-NH-, -N(R³)-CO-NH-,
-S-CO-NH-, R¹ einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,
R² einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen Ω -Oxyalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen, R³ Wasser-
stoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₈-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen
C₆ bis C₁₈ Arylrest und eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeuten, mit der Massgabe, dass der Anteil der Endgruppen der allgemeinen
Formel (1), mit a = 2, bezogen auf alle Endgruppen der in der Mischung vorliegenden Polymeren, 5 % bis 100 % beträgt.

WO 03/059981 A1

Alkoxysilanterminierte Polymere enthaltende vernetzbare Polymerabmischungen

Die Erfindung betrifft einkomponentige Abmischungen mit
5 alkoxysilanterminierten Polymeren, welche bei Raumtemperatur
unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu niederm moduligen Massen
aushärten.

Polymersysteme, die über reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen,
10 sind seit langem bekannt. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit
sind diese alkoxysilanterminierten Polymere bereits bei
Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen
mit-einander zu kondensieren. Je nach Gehalt an
Alkoxysilangruppen und deren Aufbau bilden sich dabei
15 hauptsächlich langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ
weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder aber
hochvernetzte Systeme (Duroplaste).

Dabei kann es sich sowohl um alkoxysilanterminierte Polymere
20 mit organischem Rückgrat handeln, z.B. um Polyurethane,
Polyester, Polyether etc., beschrieben u.a. in EP-A-269 819,
EP-A-931 800, WO 00/37533, US-A-3,971,751 und DE-A-198 49 817,
als auch um Polymere, deren Rückgrat ganz oder zumindest zum
Teil aus Organosiloxanen besteht, beschrieben u.a. in WO
25 96/34030 und US 5,254,657.

Entsprechend der zahllosen Möglichkeiten zur Gestaltung von
derartigen silanterminierten Polymersystemen lassen sich sowohl
die Eigenschaften der unvernetzten Polymere bzw. der
30 polymerhaltigen Mischungen als auch die Eigenschaften der
fertig vernetzten Massen (Härte, Elastizität, Zugfestigkeit,
Reißdehnung, Hitzebeständigkeit etc.) einstellen. Entsprechend
vielfältig sind daher auch die Einsatzmöglichkeiten von

- derartigen silanterminierten Polymersystemen. So lassen sie sich beispielsweise zur Herstellung von Elastomeren, Dichtstoffen, Klebstoffen, elastischen Klebesystemen, harten und weichen Schäumen, den unterschiedlichsten
- 5 Beschichtungssystemen und im medizinischen Bereich, z.B. für Abformmassen im Dentalbereich verwenden. Diese Produkte lassen sich in jeder Form applizieren, wie z.B. streichen, sprühen, gießen, pressen, spachteln etc..
- 10 Ein wesentlicher Nachteil besteht bei vielen Systemen in dem gegenläufigen Effekt zwischen Kettenlänge bzw. Molekulargewicht des zu verwendenden Polymers und den Verarbeitungseigenschaften hinsichtlich der Viskosität. Hohe Molekulargewichte sind nicht nur wegen der damit verbunden höheren mechanischen Festigkeit
- 15 von Interesse sondern auch zur Herstellung von niederm moduligen Elastomeren, wie sie vor allem in Dichtstoffen gefordert sind, eine wichtige Voraussetzung. Können in derartigen Massen niederviskosere Polymere verwendet werden, so wird die Einstellung der Verarbeitungseigenschaften deutlich einfacher
- 20 und flexibler.

Beispielsweise muss man eine möglichst hohe Viskosität eines Siliconpolymers verwenden, um die Eigenschaften des ausgehärteten Produkts hinsichtlich der Reißfestigkeit und der

25 Elastizität zur Anwendung in Baudichtstoffen zu erreichen. Stand der Technik ist hier ein Polymer mit einer Viskosität von mindestens 80 Pas. Ein solches Polymer verursacht allerdings nachteilige Eigenschaften der Paste, wie Fadenzug, schlechte Glättbarkeit und hoher Anteil an Weichmachern. Ideal wäre zum

30 Einstellen dieser Eigenschaften ein Polymer mit einer Viskosität von höchstens 20 Pas.

Noch ausgeprägter ist diese Tendenz bei der Verwendung von silanterminierten Polyurethanen. Hier ist die Herstellung von niederm moduligen Massen praktisch kaum mehr möglich, ohne in der Regel durch Weichmacherzusätze die mechanischen Eigenschaften deutlich zu verschlechtern.

Von großem Vorteil wären daher alkoxysilanterminierte Polymersysteme, die bei der Aushärtung nicht nur Vernetzen, sondern auch eine Kettenverlängerung der Polymere bewirken. Um die Vernetzungsdichten zu verringern werden in der Regel difunktionelle Silane in die Polymere eingebaut. Da die Reaktivität derartiger Massen meist deutlich geringer ist, muss der Gehalt an Katalysatoren (meist zinnhaltig) stark erhöht werden. Von besonderem Vorteil wäre es dabei, wenn man nicht nur auf difunktionelle Silane sondern auch auf monofunktionelle Silane, die ausschließlich eine Kettenverlängerung bewirken können, zurückgreifen könnte. Die bisher bekannten monofunktionellen Silanendgruppen auf Basis von Silanen mit Trimethylen-Spacern zwischen der organofunktionellen Einheit und dem Siliciumatom sind jedoch derart reaktionsträge, dass sie in der Regel als "tote" Kettenenden fungieren.

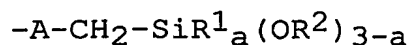
In DE-A-2543966 und DE-A-2445220 wird der Einsatz von Polymeren mit monofunktionellen Alkoxysilan-Endgruppen zur Herstellung von ein- und zweikomponentigen Polysiloxan-Polyurethan-Mischpolymeren beschrieben. Dabei werden isocyanat-terminierte Polyurethane mit Aminomethyl-monoalkoxysilanen (speziell Cyclohexylaminomethyl-dimethylethoxysilan) umgesetzt und die erhaltenen Polymere mit Vernetzerbausteinen und OH-endterminierten Polysiloxanen zu Elastomeren vernetzt.

Nachteilig an diesem System ist unter anderen die Tatsache, dass die Umsetzung an die Verwendung von isocyanat-terminierten Präpolymeren gebunden ist. Die Herstellung derartige Polymere

erfolgt überlicherweise durch eine Umsetzung von überschüssigen Diisocyanaten mit Polyolen. Durch den Einbau der Urethangruppen, aber vor allem durch die Vielzahl von Nebenreaktionen bei Verwendung eines Isocyanatüberschusses
5 (Biurethbildung, Bildung Harnstoffbindungen durch Hydrolyse der NCO-Gruppen und Kondensation mit weiteren NCO-Gruppen etc.) führt dies meist zu sehr viskosen Polymeren. Der Einbau der Aminosilane unter Bildung von Harnstoffgruppen verstärkt diesen negativen Effekt. Um dies zu kompensieren müssen diese Polymere
10 meist mit geringeren Molekulargewichten synthetisiert werden. Damit wird aber das elastischen Verhalten der gehärteten Produkte negativ beeinflusst. Im Falle von di- und trifunktionellen Silanen erhält man meist nur sehr spröde, hochmodulige Massen. Der Einbau von Monoalkoxy-Endgruppen ist
15 hier sicherlich vorteilhaft. Allerdings liegt der Modul dieser Massen immer sehr hoch und ist damit für Anwendungen im Baudichtstoffbereich problematisch.

Wie in EP-A-931800 dargestellt ist, ergibt der Einbau von
20 Isocyanatosilanen eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften der Dichtmassen im Vergleich zu entsprechenden Polymeren, die über Aminosilane hergestellt wurden. Monofunktionelle Silane konnten hier aber bisher nicht eingesetzt werden, da die bisher üblichen Silane mit Trimethylenspacer wie bereits oben erwähnt
25 eine viel zu geringe Reaktivität aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Polymerabmischungen, die alkoxysilanterminierte Polymere (A) mit Endgruppen der
30 allgemeinen Formel (1)



(1),

enthalten, wobei die Polymere (A) erhältlich sind durch Umsetzung von Präpolymeren (A1) die über reaktionsfähige HO-, HN(R³)- oder HS-Endgruppen verfügen, mit Isocyanatosilanen der allgemeinen Formel (2)

5



wobei

- A** eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-CO-NH-,
10 -N(R³)-CO-NH-, -S-CO-NH-,
R¹ einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,
R² einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω-Oxyalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,
15 **R**³ Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₈-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C₆ bis C₁₈ Arylrest und
a eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeuten,
20 mit der Massgabe, dass der Anteil der Endgruppen der allgemeinen Formel (1), mit **a** = 2, bezogen auf alle Endgruppen der in der Mischung vorliegenden Polymeren, 5 % bis 100 % beträgt.
- 25 Die Polymere (A), welche über Alkoxysilyl-Endgruppen der allgemeinen Formel (1) verfügen, besitzen eine sehr hohe Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit. So können auch Monoalkoxyendgruppen eingebaut werden und Polymerabmischungen hergestellt und verarbeitet werden, die auch mit wenig oder
30 sogar ohne zugesetzten Schwermetall-Katalysatoren bei Raumtemperatur mit hinreichend kurzen Klebfreizeiten bzw. mit hinreichend hoher Härtungsgeschwindigkeit aushärten.

Es wurde gefunden, dass mit den bisher nicht untersuchten Isocyanatomethyl-alkoxysilane der allgemeinen Formel (2) mit Präpolymeren (A1), die über reaktionsfähige HO-, NH(R³)- oder SH-Endgruppen verfügen, die mit der Isocyanatgruppe zur Reaktion gebracht werden können, alkoxysilanterminierte Polymere (A) hergestellt werden können, die über sehr hohe Härtungsgeschwindigkeiten verfügen.

Ebenso überraschend war die Tatsache, dass auch die Isocyanatomethyl-monoalkoxysilane (a = 2) so reaktiv sind, dass auch damit feuchtigkeitshärtende Massen mit Hautbildungszeiten unter 15 min. zugänglich sind.

Ein weiterer Vorteil des Einsatzes von Isocyanatomethyl-alkoxysilanen der allgemeinen Formel (2) besteht auch darin, dass die einkomponentigen Polymerabmischungen auch mit relativ niedermolekularen und damit auch deutlich preisgünstigeren Präpolymeren (A1) als Polymerbausteine hergestellt werden können, wobei im Gegensatz zu den oben erwähnten Aminosilanen nicht nur isocyanatofunktionelle Systeme (NCO-terminierte Polyurethane) zugänglich sind, sondern eine Vielzahl weiterer Polymersysteme.

Die Polymere (A) enthaltenden Polymerabmischungen vernetzen zu niedermolekularen Elastomeren, die relativ große Kettenlängen bzw. Molekulargewichte aufweisen und dadurch höhere mechanische Festigkeitseigenschaften und höhere Elastizitäten erreichen.

Als Reste R¹ werden Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen bevorzugt, besonders bevorzugt Methylgruppen. Bei den Resten R² handelt es sich bevorzugt um Methyl- oder Ethylgruppen und als Reste R³ werden Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl- und Phenylreste bevorzugt.

Die Hauptketten der alkoxysilanterminierten Polymere (A) können verzweigt oder unverzweigt sein. Die mittleren Kettenlängen können beliebig entsprechend der jeweils gewünschten

5 Eigenschaften, sowohl der unvernetzten Mischung als auch der ausgehärteten Masse angepaßt werden. Sie können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Üblicherweise sind dies Polysiloxane, Polysiloxan-Urea/Urethan-Copolymere, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyether, Polyester,

10 Polyacrylate und -methacrylate, Polycarbonate, Polystyrole, Polyamide, Polyvinylester oder Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polybutadien, Ethylen-Olefinopolymere oder Styrol-Butadiencopolymere. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen oder Kombinationen aus Polymeren mit

15 verschiedenen Hauptketten eingesetzt werden.

Ist das Präpolymer (A1) selbst aus mehreren Bausteinen (A11, A12 ...) zusammengesetzt, so ist es nicht unbedingt erforderlich, daß aus diesen Bausteinen (A11, A12 ...) zunächst

20 das Präpolymer (A1) hergestellt wird, welches anschließend mit dem Silan der allgemeinen Formel (2) zum fertigen Polymer (A) umgesetzt wird. So ist hier auch eine Umkehrung der Reaktionsschritte möglich, indem einer oder mehrere Bausteine (A11, A12 ...) zunächst mit einem Silan der allgemeinen Formel

25 (2) umgesetzt werden, und die dabei erhaltenen Verbindungen erst anschließend mit den verbleibenden Bausteinen (A11, A12 ...) zum fertigen Polymer (A) umgesetzt werden.

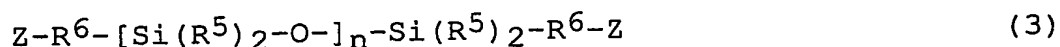
Beispiele für derartige Prepolymere (A1) bestehend aus

30 Bausteinen A11, A12 sind HO-, HN(R³)-terminierte Polyurethane und Polyharnstoffe, welche sich aus Polyisocyanaten (Baustein A11) sowie Polyolen (Baustein A12) herstellen lassen.

Bevorzugte Bausteine (A11, A12 ...) zur Herstellung der Polymere (A) sind neben den Silanen der allgemeinen Formel (2) OH-terminierte Polyole, monomere Alkohole/Amine mit mindestens 2 OH/NH-Funktionen und/oder hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte Polydiorganosiloxane sowie Di- oder Polyisocyanate.

Als Polyole für die Herstellung der Polymere (A) eignen sich besonders aromatische und aliphatische Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Prinzipiell können aber sämtliche polymeren, oligomeren oder auch monomeren Alkohole mit zwei oder mehr OH-Funktionen eingesetzt werden.

Als hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte Polysiloxane werden bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel (3)



eingesetzt, in der

R^5 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methylreste,

R^6 eine verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 1-12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Trimethylen und

n eine Zahl von 1 bis 3000, bevorzugt eine Zahl von 10 bis 1000 bedeuten und

Z die Bedeutungen HO- oder $HN(R^3)-$ aufweist, wobei R^3 die oben genannten Bedeutungen aufweisen kann.

Beispiele für gebräuchliche Diisocyanate sind Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4'- bzw. 2,4'-Isomeren oder deren Mischungen, Tolylendiisocyanat in Form seiner verschiedenen

Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin, Isophorondiisocyanat oder auch Hexamethylen-diisocyanat. Beispiele für Polyisocyanate sind polymeres Methylen-diphenyl-4,4'-diisocyanat, Triphenylmethan-triisocyanat oder Biuret-triisocyanate.

5

Vorzugsweise beträgt der Anteil der Endgruppen der allgemeinen Formel (1), mit a gleich 2, bezogen auf alle Endgruppen der in der Polymermischung vorliegenden Polymeren, mindestens 25 %, bevorzugt mindestens 50 und insbesondere mindestens 75 %.

10

Neben den Polymeren (A), deren Endgruppen der allgemeinen Formel (1) entsprechen, können auch noch andere Polymere (X) in der Mischung vorhanden sein, die andere Endgruppen aufweisen. Beispiele für andere Polymere (X) sind im Falle der

15 Polydiorganosiloxane bevorzugt trimethylsilylterminierte Polydimethylsiloxane oder bestimmte aromatenfreie Kohlenwasserstoffe. Im Falle der reinen organischen Polymersysteme sind dies Phthalsäureester, Adipinsäureester, Alkylsulfonsäureester oder ebenso aromatenfreie
20 Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt dienen diese Polymere als Weichmacher und zur Einstellung der Rheologie der Massen.

Vorzugsweise sind in Mischung mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90
25 Gew.-% Polymere (A), bezogen auf die Summe der Polymeren (A) und (X) vorhanden.

Die Polymermischungen können weiterhin als Komponente (B) Katalysatoren enthalten. Unter Katalysatoren sind in diesem
30 Zusammenhang Verbindungen zu verstehen, die in der Lage sind, die Aushärtung der Polymerabmischung zu katalysieren. Insbesondere handelt es sich dabei um organische Schwermetallverbindungen. Als Schwermetalle gelten in diesem

Zusammenhang alle Metalle außer den Leichtmetallen, d.h. den Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Aluminium und Scandium. Bevorzugt sind die Polymerabmischungen frei von zinnhaltigen Katalysatoren, insbesondere organischen Zinnverbindungen, wobei
5 die Abwesenheit von titanhaltigen Katalysatoren ebenfalls bevorzugt ist. Besonders bevorzugt sind die Polymerabmischungen frei von jeglichen schwermetallhaltigen Katalysatoren.

Vorzugsweise können in den Polymerabmischungen als Komponente
10 (B) auch organische Aminoverbindungen als basische Katalysatoren eingesetzt werden. Beispiele sind Aminosilane, wie Aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminomethyltrimethoxysilan, Aminomethyl-methyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan und aliphatische
15 Kohlenwasserstoffamine wie Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin und N-Ethylmorpholin.

20 Die Katalysatoren werden bevorzugt in Konzentrationen von 0,01 - 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-% in der Polymerabmischung eingesetzt. Die verschiedenen Katalysatoren können sowohl in reiner Form als auch als Mischungen verschiedener Katalysatoren eingesetzt werden.

25 Als weitere Komponente (C) können die Polymerabmischungen sogenannte Vernetzersilane enthalten. Dies sind organofunktionelle Silane oder Kondensate daraus mit mindestens drei Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy- und Ethoxygruppen pro
30 Molekül. Beispiele für solche trifunktionellen Silane sind Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan und Teilhydrolysate daraus. Die Vernetzersilane können in Mengen von 0,01 - 20

Gew.-%, bevorzugt 1,0 - 5,0 Gew.-%, in der fertigen Polymerabmischung vorliegen:

Die Polymerabmischungen können als weitere Komponenten an sich
5 bekannte Hilfsstoffe, wie Füllstoffe, Wasserfänger, Reaktivverdünner, Haftvermittler, Thixotropiermittel, Lichtschutzmittel, Fungizide, Flammschutzmittel, Pigmente etc. enthalten, wie sie für den Einsatz in herkömmlichen
alkoxyvernetzenden einkomponentigen Massen bekannt sind. Zur
10 Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile sowohl der unvernetzten Polymerabmischungen als auch der ausgehärteten Massen sind derartige Zusätze in der Regel unverzichtbar.

Für die Polymerabmischungen existieren verschiedenste
15 Anwendungen im Bereich der Kleb-, Dicht- und Fugendichtstoffe, Oberflächenbeschichtungen sowie zur Herstellung von Formteilen.

Dabei sind sie für unterschiedliche Untergründe wie z.B. mineralische Untergründe, Metalle, Kunststoffe, Glas und
20 Keramik geeignet.

Die Polymerabmischungen können dabei sowohl in reiner Form als auch in Form von Lösungen oder Dispersionen zum Einsatz kommen.

25 Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

In den folgenden Beispielen sind, soweit nicht anders angegeben
30 alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Die Hautbildungszeiten wurden mittels Prüfung der Oberfläche mit einem Metallspatel bestimmt. Als Hautbildungszeit gilt derjenige zeitliche Wert, bei dem die Berührung der Oberfläche entweder zu keinemhaften des Spatels mehr führt oder bei
5 leichter Haftung keine Fadenzug mehr beobachtet werden kann.

Beispiel 1:

Herstellung von Isocyanatomethyl-trimethoxysilan:

Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan wird in ein Quarz-
10 Pyrolyserohr, das mit Quarzwolle gefüllt ist, im Argon-Gasstrom eingepumpt. Die Temperatur im Pyrolyserohr beträgt zwischen 420 und 470 °C. Das Rohprodukt wird am Ende der beheizten Strecke mit Hilfe eines Kühlers auskondensiert und gesammelt. Die gelblich - braune Flüssigkeit wird durch Destillation unter
15 reduziertem Druck gereinigt. Über Kopf geht bei ca. 88-90 °C (82 mbar) das gewünschte Produkt in über 99 %-iger Reinheit über, während im Sumpf das nicht umgesetzte Carbamat reisoliert werden kann. Dieses wird der Pyrolyse direkt wieder zugeführt.

20 Beispiel 2:

a) Herstellung von Isocyanatomethyl-dimethylmethoxysilan:

Methylcarbamatomethyl-dimethylmethoxysilan wird analog Beispiel
1 durch Pyrolyse zum Isocyanat umgesetzt. Die gelblich - braune Flüssigkeit wird durch Destillation unter reduziertem Druck
25 gereinigt. Über Kopf geht bei ca. 59 - 60 °C (20 mbar) das gewünschte Produkt in über 99 %-iger Reinheit über.

b) Herstellung von Isocyanatomethyl-dimethylethoxysilan:

Methylcarbamatomethyl-dimethylethoxysilan wird analog Beispiel
1 und 2a) durch Pyrolyse zum Isocyanat umgesetzt. Die gelblich
30 - braune Flüssigkeit wird durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt. Über Kopf geht bei ca. 66 - 69 °C (20 mbar) das gewünschte Produkt in über 99 %-iger Reinheit über.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß):

500 g (11,1 mmol) α,ω -(3-Aminopropyl)-polydimethylsiloxan mit einem mittleren Molekulargewicht von 45 000 g/mol werden in einem beheizbaren mit Vakuumpumpe versehenen

5 Laborplanetenmischer auf 80 °C erwärmt und 0,5 h im Vakuum ausgeheizt. Anschließend werden 3,9 g (22,2 mmol) Isocyanatomethyl-trimethoxysilan bei 80 °C zugegeben und weiter eine Stunde gerührt. Mittels IR-Spektroskopie wird die vollständige Umsetzung des Silans anhand der NCO-Bande
10 verfolgt.

Das erhaltene silanterminierte Polymer wird unter Rührung auf 25 °C abgekühlt und mit 230,0 g eines trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 20,0 g Methyltrimethoxysilane, 85,0 g
15 einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 8,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als weiterer Vernetzer und Katalysator 10 min. eingemischt. Die Paste wird mit einer Schichtdicke von 2 mm auf einer
20 Teflonplatte aufgerakelt und unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu einem Silicongummi vernetzt. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 5 min (23 °C, 50 % rh). Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

25

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß):

500 g (11,1 mmol) α,ω -(3-Aminopropyl)-polydimethylsiloxan mit einem mittleren Molekulargewicht von 45 000 g/mol werden in einem beheizbaren mit Vakuumpumpe versehenen

30 Laborplanetenmischer auf 80 °C erwärmt und 0,5 h im Vakuum ausgeheizt. Anschließend werden 4,6 g (22,2 mmol) Isocyanatopropyl-trimethoxysilan (Silquest Y-5187 der Fa. Crompton) bei 80 °C zugegeben und weiter eine Stunde gerührt.

Mittels IR-Spektroskopie wird die vollständige Umsetzung des Silans anhand der NCO-Bande verfolgt.

Das erhaltene silanterminierte Polymer wird unter Rührung auf 25 °C abgekühlt und mit 230,0 g eines

5 trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 20,0 g Methyltrimethoxysilane, 85,0 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 8,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als weiterer

10 Vernetzer 10 min. eingemischt.

Die Paste wird mit einer Schichtdicke von 2 mm auf einer Teflonplatte aufgerakelt und unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu einem Silicongummi vernetzt. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft

15 etwa 2 h (23 °C, 50 % rh). Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß):

500 g (11,1 mmol) α,ω -(3-Aminopropyl)-polydimethylsiloxan mit

20 einem mittleren Molekulargewicht von 45 000 g/mol werden in einem beheizbaren mit Vakuumpumpe versehenen Laborplanetenmischer auf 80 °C erwärmt und 0,5 h im Vakuum ausgeheizt. Anschließend werden 3,6 g (22,2 mmol) Isocyanatomethyl-dimethylmethoxysilan bei 80 °C zugegeben und

25 weiter eine Stunde gerührt. Mittles IR-Spektroskopie wird die vollständige Umsetzung des Silans anhand der NCO-Bande verfolgt.

Das erhaltene silanterminierte Polymer wird unter Rührung auf 25 °C abgekühlt und mit 230,0 g eines

30 trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 20,0 g Methyltrimethoxysilan, 85,0 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden

20,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als weiterer Vernetzer und Katalysator 10 min. eingemischt.

Die Paste wird mit einer Schichtdicke von 2 mm auf einer Teflonplatte aufgerakelt und unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu einem Silicongummi vernetzt. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 25 min (23 °C, 50 % rh). Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

10 **Beispiel 6 (nicht erfindungsgemäß):**

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 12,5 g (56 mmol) Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene OH-terminierte Polyurethanpräpolymer wird danach auf 60 °C abgekühlt und mit 19,5 g (110 mmol) Isocyanatomethyltrimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr vorhanden ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 85 Pas.

20 Das so hergestellte silanterminierte Polymer wird in einem Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 95 g Diisoundecylphthalat, 20,0 g Methyltrimethoxysilan und 430 g gefällter und getrockneter Kreide (vorher getrocknet, Wassergehalt < 50 ppm) versetzt und zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 20,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als weiterer Vernetzer und Katalysator 10 min. eingemischt. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 5 min (23 °C, 50 % rh). Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1
30 zusammengestellt.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 12,5 g (56 mmol) Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das
5 erhaltene OH-terminierte Polyurethanprepolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 17,7 g (110 mmol) Isocyanatomethyl-dimethylmethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer
10 Viskosität von 80 Pas.
Das so hergestellte silanterminierte Polymer wird in einem Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 95 g Diisoundecylphthalat, 20,0 g Methyltrimethoxysilan und 430 g gefällter und getrockneter Kreide (vorher getrocknet,
15 Wassergehalt < 50 ppm) versetzt und zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 20,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als weiterer Vernetzer und Katalysator 10 min. eingemischt. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 20 min (23
20 °C, 50 % rh). Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 8 (nicht erfindungsgemäß)

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren
25 Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 19,5 g (110 mmol) Isocyanatomethyl-trimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr vorhanden ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität
30 von 8,5 Pas.
Das so hergestellte silanterminierte Polymer wird in einem Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 13,0 g Methyltrimethoxysilan und 195 g gefällter und getrockneter

Kreide (vorher getrocknet, Wassergehalt < 50 ppm) versetzt und zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 13,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als weiterer Vernetzer und Katalysator 10 min. eingemischt. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 3 min (23 °C, 50 % rh). Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 15,9 g (110 mmol) Isocyanatomethyl-dimethylmethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr vorhanden ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 85 Pas.

Das so hergestellte silanterminierte Polymer wird in einem Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 13,0 g Methyltrimethoxysilan und 195 g gefällter und getrockneter Kreide (vorher getrocknet, Wassergehalt < 50 ppm) versetzt und zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 13,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan als weiterer Vernetzer und Katalysator 10 min. eingemischt. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 15 min (23 °C, 50 % rh). Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 17,3 g (110 mmol) Isocyanatomethyl-dimethylethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr vorhanden

ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 80 Pas.

Das so hergestellte silanterminierte Polymer wird in einem Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 195 g gefällter und getrockneter Kreide (vorher getrocknet, Wassergehalt < 50 ppm) versetzt und zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 26,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltriethoxysilan als Vernetzer und Katalysator 10 min. eingemischt. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 10 min (23 °C, 50 % rh). Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften der einkomponentigen Mischungen nach Beispiel 3 - 10.

Kennwert	B.3*	B.4*	B.5	B.6*	B.7	B.8*	B.9	B.10
Hautbildung [min]	5	120	25	5	20	3	15	10
Zugfestigkeit [MPa], DIN 53504	1,49	1,35	1,82	1,45	2,05	1,60	2,17	2,34
Reißdehnung [%], DIN 53504	396	422	635	220	475	120	465	498
Spannung bei 100% Dehnung [MPa] , DIN 53504	0,48	0,45	0,35	0,75	0,67	1,30	0,85	0,80
Härte [Shore-A], DIN 53505	18	16	16	55	46	56	25	25

* nicht erfindungsgemäß

Patentansprüche:

1. Vernetzbare Polymerabmischungen, die alkoxysilanterminierte Polymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1)



enthalten, wobei die Polymere (A) erhältlich sind durch Umsetzung von Präpolymeren (A1) die über reaktionsfähige HO-, HN(R³)- oder HS-Endgruppen verfügen, mit Isocyanatosilanen der allgemeinen Formel (2)



wobei

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-CO-NH-, -N(R³)-CO-NH-, -S-CO-NH-,

R¹ einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R² einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxyalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R³ Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₈-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C₆ bis C₁₈ Arylrest und

a eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeuten, mit der Massgabe, dass der Anteil der Endgruppen der allgemeinen Formel (1), mit $a = 2$, bezogen auf alle Endgruppen der in der Mischung vorliegenden Polymeren, 5 % bis 100 % beträgt.

2. Polymerabmischungen nach Anspruch 1, bei denen der Anteil der Endgruppen der allgemeinen Formel (1), mit $a = 2$, bezogen auf alle Endgruppen der in der Polymermischung vorliegenden Polymeren mindestens 50 % beträgt.

5

3. Polymerabmischungen nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Reste R^1 Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen sind.

10

4. Polymerabmischungen nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Reste R^2 Methyl- oder Ethylgruppen sind.

5. Polymerabmischungen nach Anspruch 1 bis 4, welche organische Aminoverbindungen als basische Katalysatoren (B) enthalten.

15

6. Verwendung der Polymerabmischungen nach Anspruch 1 bis 5 als Kleb-, Dicht- oder Fugendichtstoffe, zur Oberflächenbeschichtung oder zur Herstellung von Formteilen.

20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Application No

PCT/EP 02/14567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/61 C08G18/71 C08L75/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 931 800 A (WITCO CORP) 28 July 1999 (1999-07-28) cited in the application page 3, line 2 - line 37 page 4, line 23 - page 5, line 16; claims 1,6,7; example 3; tables 1-3	1-6
A	DE 24 45 220 A (BAYER AG) 8 April 1976 (1976-04-08) cited in the application page 2 - page 10 page 12; examples 1-4	1-6
A	EP 0 372 561 A (ASAHI GLASS CO LTD) 13 June 1990 (1990-06-13) page 2, line 42 - page 5, line 33 example 2; table 1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

24 February 2003

Date of mailing of the International search report

10/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 In International Application No
 PCT/EP 02/14567

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0931800	A	28-07-1999	US 5990257 A	23-11-1999
			AU 1323199 A	12-08-1999
			BR 9900123 A	01-02-2000
			CN 1229804 A	29-09-1999
			EP 0931800 A1	28-07-1999
			JP 11279249 A	12-10-1999
			SG 70148 A1	25-01-2000
DE 2445220	A	08-04-1976	DE 2445220 A1	08-04-1976
			AT 354089 B	27-12-1979
			AT 720075 A	15-05-1979
			BE 833615 A1	19-03-1976
			DK 422575 A	22-03-1976
			ES 441112 A1	01-07-1977
			FI 752609 A	22-03-1976
			FR 2285437 A1	16-04-1976
			GB 1532971 A	22-11-1978
			IT 1047073 B	10-09-1980
			JP 51057755 A	20-05-1976
			JP 57050823 B	29-10-1982
			NL 7511101 A	23-03-1976
			NO 753050 A	23-03-1976
			SE 7510458 A	22-03-1976
EP 0372561	A	13-06-1990	EP 0372561 A2	13-06-1990
			JP 2906497 B2	21-06-1999
			JP 3047825 A	28-02-1991
			JP 3042692 B2	15-05-2000
			JP 3157424 A	05-07-1991
			US 5068304 A	26-11-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14567

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/61 C08G18/71 C08L75/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 931 800 A (WITCO CORP) 28. Juli 1999 (1999-07-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 2 - Zeile 37 Seite 4, Zeile 23 - Seite 5, Zeile 16; Ansprüche 1,6,7; Beispiel 3; Tabellen 1-3	1-6
A	DE 24 45 220 A (BAYER AG) 8. April 1976 (1976-04-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 - Seite 10 Seite 12; Beispiele 1-4	1-6
A	EP 0 372 561 A (ASAHI GLASS CO LTD) 13. Juni 1990 (1990-06-13) Seite 2, Zeile 42 - Seite 5, Zeile 33 Beispiel 2; Tabelle 1	1-6
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-weight: bold;">24. Februar 2003</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">10/03/2003</div>
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Neugebauer, U</div>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14567

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0931800 A	28-07-1999	US 5990257 A	23-11-1999
		AU 1323199 A	12-08-1999
		BR 9900123 A	01-02-2000
		CN 1229804 A	29-09-1999
		EP 0931800 A1	28-07-1999
		JP 11279249 A	12-10-1999
		SG 70148 A1	25-01-2000
DE 2445220 A	08-04-1976	DE 2445220 A1	08-04-1976
		AT 354089 B	27-12-1979
		AT 720075 A	15-05-1979
		BE 833615 A1	19-03-1976
		DK 422575 A	22-03-1976
		ES 441112 A1	01-07-1977
		FI 752609 A	22-03-1976
		FR 2285437 A1	16-04-1976
		GB 1532971 A	22-11-1978
		IT 1047073 B	10-09-1980
		JP 51057755 A	20-05-1976
		JP 57050823 B	29-10-1982
		NL 7511101 A	23-03-1976
		NO 753050 A	23-03-1976
		SE 7510458 A	22-03-1976
EP 0372561 A	13-06-1990	EP 0372561 A2	13-06-1990
		JP 2906497 B2	21-06-1999
		JP 3047825 A	28-02-1991
		JP 3042692 B2	15-05-2000
		JP 3157424 A	05-07-1991
		US 5068304 A	26-11-1991